

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-091909
 (43)Date of publication of application : 07.04.2005

(51)Int.CI. G03F 7/039
 C07C 69/96
 H01L 21/027

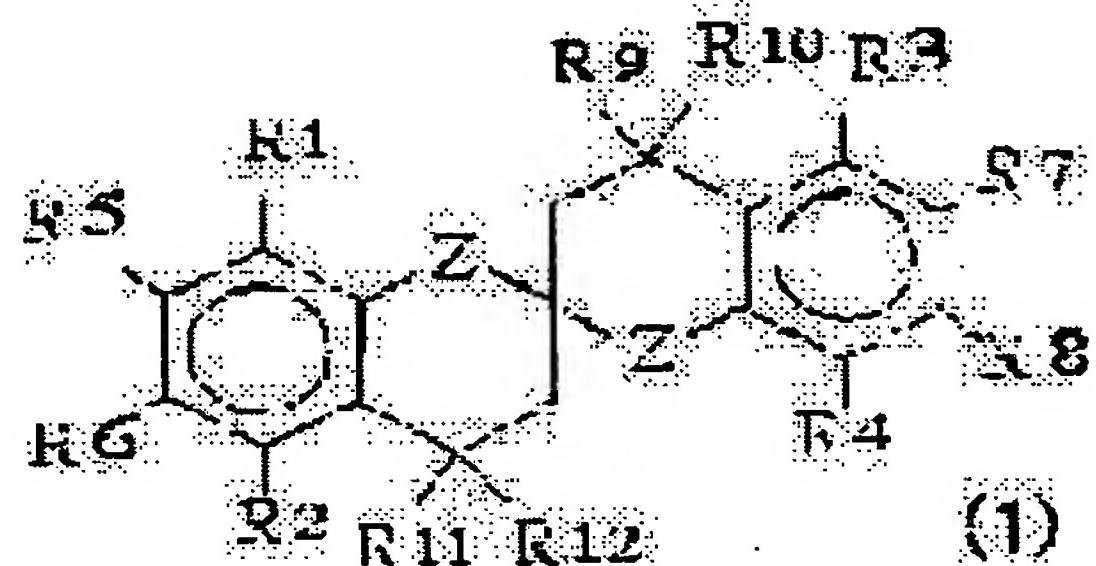
(21)Application number : 2003-326687 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
 (22)Date of filing : 18.09.2003 (72)Inventor : HAYASHI TAKEO
 OGURO MASARU
 ECHIGO MASATOSHI

(54) RADIATION SENSITIVITY COMPOSITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification resist compound and a radiation-sensitive composition that is utilized for not only ultraviolet rays such as i rays and g rays but also excimer laser light such as KrF and a radiation such as electron beams and X rays, and furthermore, to provide a non-high-polymer radiation-sensitive resist having high sensitivity, high resolution, high heat resistance and solvent solubility in a simple manufacturing process.

SOLUTION: A compound expressed in formula (1) and a radiation-sensitive composition consisting of the compound and an acid generating agent are provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-91909

(P2005-91909A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int.Cl.⁷G03F 7/039
C07C 69/96
H01L 21/027

F 1

G03F 7/039 601
C07C 69/96 Z
H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2 H025
4 H006

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-326687 (P2003-326687)
(22) 出願日 平成15年9月18日 (2003.9.18)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100117891
弁理士 永井 隆

(72) 発明者 林 武夫
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 小黒 大
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 越後 雅敏
神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

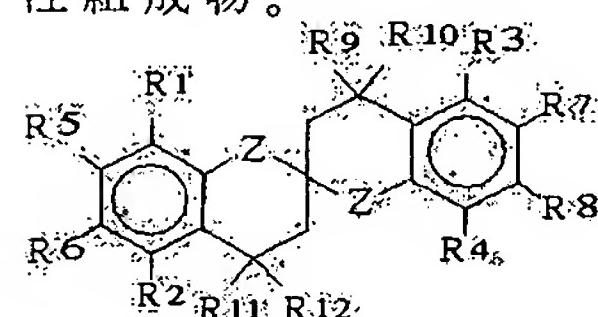
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感放射線性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 i 線、 g 線等の紫外線のみならず、 K r F 等のエキシマレーザー光、電子線、 X 線等の放射線にも利用できる化学増幅型レジスト用化合物及び感放射線性組成物を提供することにある。簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供する。

【解決手段】 式(1)で示される化合物、および該化合物と酸発生剤からなる感放射線性組成物。



10

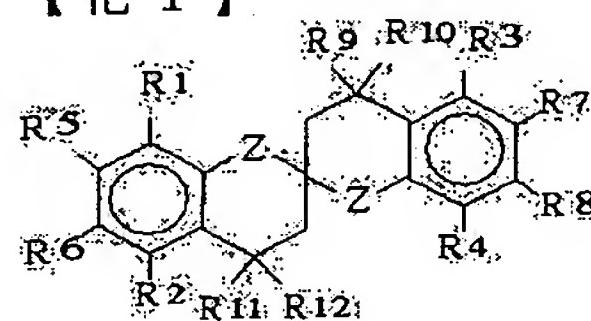
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で示される化合物および酸発生剤を含むことを特徴とする感放射線性組成物。

【化 1】



(1)

(式中、R1～R8は独立にアルキルオキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、置換メトキシ基、1-置換エトキシ基、1-置換-n-プロポキシ基、1-分岐アルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、1-置換アルコキシメトキシ基、および環状酸解離性官能基からなる群から選択される酸解離性官能基、または水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基であって、少なくとも一つは酸解離性官能基である。R9～R12は独立に水素原子またはアルキル基である。Zは酸素原子もしくは単結合である。)

10

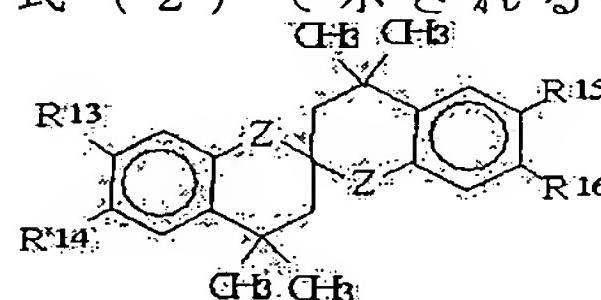
【請求項 2】

式(1)中のR1～R4が水素原子、R9～R12がメチル基であり、R5～R8が独立にアルキルオキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、置換メトキシ基、1-置換エトキシ基、1-置換-n-プロポキシ基、1-分岐アルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、1-置換アルコキシメトキシ基、および環状酸解離性官能基からなる群から選択される酸解離性官能基、またはヒドロキシ基であって、少なくとも一つは酸解離性官能基である請求項1記載の感放射線性組成物。

20

【請求項 3】

式(2)で示される化合物。



(2)

(式中のR13～R16は独立にヒドロキシ基またはtert-ブロトキシカルボニルオキシ基であり、少なくとも1つはtert-ブロトキシカルボニルオキシ基である。)

【請求項 4】

請求項3記載の化合物および酸発生剤を含むことを特徴とする感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸增幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の構造を持つ化合物に関する。また本発明は、該化合物と酸発生剤とを含む感放射線性組成物に関する。本発明の化合物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線に感応する感放射線性材料として、エレクトロニクス分野におけるLSI, VLSI製造時のマスクなどに利用される。

40

【背景技術】

【0002】

これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレートと、それを溶解させる溶媒に溶解させたものを基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、X線などを照射することにより、0.1 μm程度のラインパターンが作製されている。

【0003】

しかしながら、高分子は分子量が1万～10万程度と大きく、分子量分布も大きいため

50

、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細加工が進むと、パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、レジスト材料の分子量を小さくする種々の方法が開示されている。

【0004】

非高分子系のレジスト材料の例として(1)フラーレンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、(2)カリックスアレンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、(3)スターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、(4)デンドリマーから誘導されるポジ型レジスト、(5)デンドリマー／カリックスアレンから誘導されるポジ型レジスト、が挙げられる。いずれも製造工程が複雑であり、原料が高価である。
10

【0005】

(1)については、エッチング耐性は、良いが、塗布性及び感度が実用レベルに至っていない(特許文献1～5参照。)。(2)についてはエッチング耐性に優れるが、現像液に対する溶解性が悪いために満足なパターンが得られていない(特許文献6～8参照。)。(3)については耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想される(特許文献9～11参照。)。(4)については製造工程が複雑であり、また耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想され、実用性のあるものとはいえない(非特許文献1参照。)。(5)についても製造工程が複雑であり、原料が高価であることから実用性のあるものとはいえない(特許文献12参照。)。
20

【0006】

一方、スピロビインダンやスピロビクロマンの骨格を持つ化合物は酸化防止剤(特許文献13参照。)、レジスト組成物における酸発生剤(特許文献14参照。)や添加剤(特許文献15参照。)として使用できることが開示されている。しかし、酸解離基を持たせたスピロビインダンやスピロビクロマンの骨格を持つ化合物が、化学增幅型レジストにおいて、感光時に酸発生剤より発生した酸を触媒として酸解離基が分解しアルカリ可溶に変化するベース材料として使用できることは知られていない。

【0007】

- 【特許文献1】特開平7-134413号公報
- 【特許文献2】特開平9-211862号公報
- 【特許文献3】特開平10-282649号公報
- 【特許文献4】特開平11-143074号公報
- 【特許文献5】特開平11-258796号公報
- 【特許文献6】特開平11-72916号公報
- 【特許文献7】特開平11-322656号公報
- 【特許文献8】特開平9-236919号公報
- 【特許文献9】特開2000-305270号公報
- 【特許文献10】特開2002-99088号公報
- 【特許文献11】特開2002-99089号公報
- 【特許文献12】特開2002-49152号公報
- 【特許文献13】特開2002-241348号公報
- 【特許文献14】特開平9-143146号公報
- 【特許文献15】特許258903号公報

【非特許文献1】Proceedings of SPIE vol.3999 (2000)
P1202～1206

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、i線、g線等の紫外線のみならず、KrF等のエキシマレーザー光、電子線、X線等の放射線にも利用できる化学增幅型レジスト用化合物及び感放射線性組成
50

物を提供することにある。本発明の更に他の目的は簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供することにある。

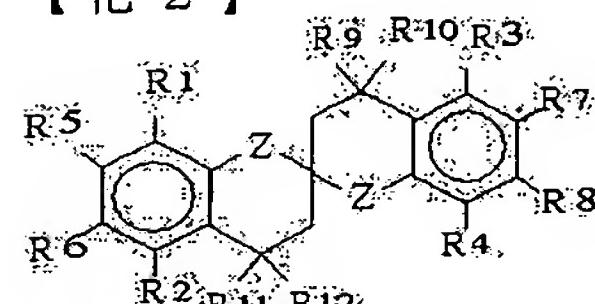
【発明を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造式で示される化合物と酸発生剤から組成物が上記課題の解決に有用であることを見出した。すなわち本発明の感放射線性組成物は、式(1)で示される化合物と酸発生剤からなる。

【0010】

【化2】



10

(1)

(式中、式R1～R8は独立にアルキルオキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、置換メトキシ基、1-置換エトキシ基、1-置換-n-プロポポキシ基、1-分岐アルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、1-置換アルコキシメトキシ基、環状酸解離性官能基から選択される酸解離性官能基もしくは水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基であって、少なくとも一つは酸解離性官能基である。式R9～R12は独立に水素原子またはアルキル基である。Zは酸素原子もしくは単結合である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る酸増幅型非高分子系感放射線性組成物を用いることにより、高解像度、高感度のパターンを作製することが可能となるため集積度の高い半導体素子を高い生産性で作製することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、前記酸解離性官能基とは、酸の存在下で開裂して、フェノール性水酸基を生じる置換基をいい、アルコキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等がある。前記酸解離性官能基は、更に高感度・高解像度なパターン形成を可能にするために、酸の存在下で連鎖的に開裂反応を起こす性質を有することが好ましい。

【0013】

本発明で用いる化合物の式(1)中、R1～R8は独立にアルコキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、置換メトキシ基、1-置換エトキシ基、1-置換-n-プロポポキシ基、1-分岐アルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、1-置換アルコキシメトキシ基、環状酸解離性官能基から選択される酸解離性官能基、もしくは水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基であって少なくとも一つは酸解離性官能基である。

【0014】

置換メトキシ基の具体例としては、メトキシメトキシ基、メチルチオメトキシ基、エトキシメトキシ基、エチルチオメトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、ベンジルオキシメトキシ基、ベンジルチオメトキシ基、フェナシルオキシ基、4-ブロモフェナシルオキシ基、4-メトキシフェナシルオキシ基、ピペロニルオキシ基、メトキシカルボニルメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、n-プロポキシカルボニルメトキシ基、i-ブロポキシカルボニルメトキシ基、n-ブトキシカルボニルメトキシ基およびtert-ブトキシカルボニルメトキシ基等を挙げることができる。

【0015】

1-置換エトキシ基の具体例としては、1-メトキシエトキシ基、1-メチルチオエトキシ基、1,1-ジメトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-エチルチオエト

40

50

キシ基、1,1-ジエトキシエトキシ基、1-フェノキシエトキシ基、1-フェニルチオエトキシ基、1,1-ジフェノキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニルエトキシ基および1,1-ジフェニルエトキシ基等を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

1-置換-n-プロポキシ基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロポキシ基および1-エトキシ-n-プロポキシ基等を挙げることができる。1-分岐アルキルオキシ基としては、例えば、i-プロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、1,1-ジメチルプロポキシ基、1-メチルブトキシ基および1,1-ジメチルブトキシ基等を挙げができる。

10

【 0 0 1 7 】

シリルオキシ基としては、例えば、トリメチルシリルオキシ基、エチルジメチルシリルオキシ基、メチルジエチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジエチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリ-tert-ブチルシリルオキシ基およびトリフェニルシリルオキシ基等を挙げができる。

【 0 0 1 8 】

アルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、フェノキシアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、バレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ラウリロイルオキシ基、アダマンチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基およびナフトイルオキシ基等を挙げができる。

20

【 0 0 1 9 】

また、1-置換アルコキシメトキシ基としては、例えば、1-シクロペンチルメトキシメトキシ基、1-シクロペンチルエトキシメトキシ基、1-シクロヘキシルメトキシメトキシ基、1-シクロヘキシルエトキシメトキシ基、1-シクロオクチルメトキシメトキシ基および1-アダマンチルメトキシメトキシ基等を挙げができる。

【 0 0 2 0 】

さらに、環状酸解離性官能基としては、例えばシクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基、4-メトキシシクロヘキシルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロチオピラニルオキシ、テトラヒドロチオフラニルオキシ基、4-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニルオキシ基等を挙げができる。

30

【 0 0 2 1 】

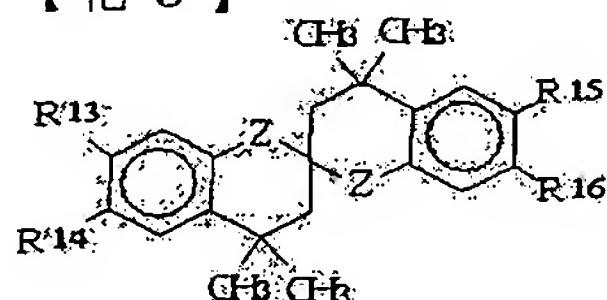
これらの酸解離性官能基のうち、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、tert-ブトキシ基、トリメチルシリルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基および1-シクロヘキシルメトキシメトキシ基が好ましい。

【 0 0 2 2 】

40

本発明に用いる化合物は、前記式(1)で表される化合物のうち、式(1)中のR₁～R₄が水素原子、R₉～R₁₂がメチル基であり、R₅～R₈が独立にアルキルオキシカルボニルオキシ基、メトキシ基、置換メトキシ基、1-置換エトキシ基、1-置換-n-プロポキシ基、1-分岐アルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、1-置換アルコキシメトキシ基、および環状酸解離性官能基からなる群から選択される酸解離性官能基、またはヒドロキシ基であって、少なくとも一つは酸解離性官能基である化合物が好ましく、更には、酸解離性官能基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基である式(2)の化合物がより好ましい。

【化 3】



(2)

(式中のR₁₃～R₁₆は独立にヒドロキシ基またはtert-ブトキシカルボニルオキシ基であり、少なくとも1つはtert-ブトキシカルボニルオキシ基である。) 例えれば、高感度で耐熱性が高くパターン形成工程における加熱処理に十分耐えうる等のレジスト材料形成の用途に好ましい物性を有する。

【0023】

本発明で用いる化合物(1)の製造法は特に限定されないが、例えば、スピロビインダンやスピロビクロマンの骨格を持つポリフェノール化合物にtert-ブトキシカルボニルオキシ基などの酸解離性官能基を導入するために、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドをトリエチルアミン等のアミン系触媒下で常圧、60℃、6～7時間反応させ、蒸留水中に再沈殿した後、蒸留水で洗浄し、乾燥することにより製造できる。

【0024】

上記スピロビインダンやスピロビクロマンの骨格を持つポリフェノール化合物としては 20
、たとえば、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。6, 6'-ジヒドロ
キシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'
, 5, 5' -ヘキサメチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'
, 3, 3', 3' -テトラメチル-5, 5' -ジエチル-1, 1' -スピロビインダン
, 6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-7, 7' -ジイソプロ
ピル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テ
トラメチル-5, 5' -ジメトキシ-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロ
キシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-7, 7' -ジエトキシ-1, 1' -スピロビ
インダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-5, 5' -ジ
クロロー-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'
, 4, 4' -ヘキサメチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3,
3, 3', 3' -テトラメチル-7, 7' -ジ-n-プロピル-1, 1' -スピロビイン
ダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-4, 4' -ジ
tert-ブチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3'
, 3' -テトラメチル-4, 4' -ジメトキシ-1, 1' -スピロビインダン、6, 6'
-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-5, 5' -ジエトキシ-1, 1'
-スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-5
, 5' -ジ-n-プロポキシ-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ
3, 3, 3', 3' -テトラメチル-4, 4' -ジクロロー-1, 1' -スピロビインダン 40
, 6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3', 7, 7' -ヘキサメチル-1, 1' -
スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-7,
7' -ジ-n-ブトキシ-1, 1' -スピロビイダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3
, 3', 3' -テトラメチル-5, 5' -ジ-n-プロピル-1, 1' -スピロビインダン
, 6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-7, 7' -ジ-n-
ブチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -
テトラメチル-5, 5' -ジイソプロポキシ-1, 1' -スピロビインダン、6, 6'
-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-7, 7' -ジエチル-1, 1' -ス
ピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-5, 5
' -ジイソブチル-1, 1' -スピロビインダン、6, 6' -ジヒドロキシ-3, 3, 3 50

, 3' - テトラメチル - 4, 4' - ジエトキシ - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6
 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 7, 7' - ジ - n - ブトキシ -
 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメ
 チル - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3', 5
 , 5' - ヘキサメチル - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3
 , 3', 3' - テトラメチル - 5, 5' - ジ - tert - ブチル - 1, 1' - スピロビイ
 ンダン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 7, 7' - ジメ
 トキシ - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' -
 テトラメチル - 7, 7' - ジクロロ - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジヒドロ
 キシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン、6, 6' - ジ 10
 ヒドロキシ - 3, 3, 3', 3', 5, 5' - ヘキサメチル - 1, 1' - スピロビインダン、6,
 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 5, 5' - ジイソプロ
 ピル - 1, 1' - スピロビインダン、5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3
 , 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン、4, 4', 6, 6' - テト
 ラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン、6,
 6', 7, 7' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - ス
 ピロビインダン、4, 6, 7, 4', 6', 7' - ヘキサヒドロキシ - 3, 3, 3', 3
 ' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン、4, 5, 6, 7, 4', 5', 6' -
 ヘキサヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン、
 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル 20
 - 1, 1' - スピロビインダン、4, 5, 6, 7, 4', 5', 6' - ヘキサヒドロキシ
 - 1, 1' - スピロビインダン、5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサヒドロキシ - 1
 , 1' - スピロビインダン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチ
 ル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 2, 2' - スピロビクロマ
 ン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - 6, 6' - ヘキサメチル - 2, 2'
 - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 6
 , 6' - ジエチル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4,
 4', 4' - テトラメチル - 8, 8' - ジイソプロピル - 2, 2' - スピロビクロマン、7
 , 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 6, 6' - ジメトキシ - 2
 , 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチ 30
 ル - 8, 8' - ジエトキシ - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4
 , 4, 4', 4' - テトラメチル - 6, 6' - ジクロロ - 2, 2' - スピロビクロマン、
 7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - 4, 4' - ヘキサメチル - 2, 2' - ス
 ピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 8, 8
 ' - ジ - n - プロピル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4
 , 4', 4' - テトラメチル - 4, 4' - ジ - tert - ブチル - 2, 2' - スピロビク
 ロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 4, 4' - ジメ
 トキシ - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' -
 テトラメチル - 6, 6' - ジエトキシ - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒド
 ロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 6, 6' - ジ - n - プロポキシ - 2, 2' 40
 - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 4
 , 4' - ジクロロ - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4,
 4', 4', 8, 8' - ヘキサメチル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロ
 キシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 8, 8' - ジ - n - ブトキシ - 2, 2' - ス
 ピロビイダン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 6, 6
 ' - ジ - n - プロピル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4,
 4', 4' - テトラメチル - 8, 8' - ジ - n - ブチル - 2, 2' - スピロビクロマン、
 7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テトラメチル - 6, 6' - ジイソプロポ
 キシ - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ - 4, 4, 4', 4' - テ
 ラメチル - 8, 8' - ジエチル - 2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキ 50

シ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-6, 6' - ジイソブチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-4, 4' - ジエトキシ-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-8, 8' - ジ-n-ブトキシ-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4', 6, 6' - ヘキサメチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-6, 6' - ジ-tert-ブチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-8, 8' - ジメトキシ-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-8, 8' - ジクロロ-2, 10, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4', 6, 6' - ヘキサメチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7' - ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-6, 6' - ジイソプロピル-2, 2' - スピロビクロマン、6, 6', 7, 7' - テトラヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、4, 4', 7, 7' - テトラヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、7, 7', 8, 8' - テトラヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - ヘキサヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、4, 6, 7, 8, 4', 6', 7' - ヘキサヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマン、6, 7, 8, 6', 7', 8' - ヘキサヒドロキシ-2, 2' - スピロビクロマン、6, 7, 8, 6', 7', 8' - ヘキサヒドロキシ-2, 2' - スピロビクロマン。なかでも、5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ-3, 3, 3', 3' - テトラメチル-1, 1' - スピロビインダン、7, 7', 8, 8' - テトラヒドロキシ-4, 4, 4', 4' - テトラメチル-2, 2' - スピロビクロマンが好ましい。例えば、高感度で溶解性、基板密着性等に優れたレジスト材料形成の用途に好ましい物性を有する化合物が得られる。

【0025】

上記酸解離性官能基を導入するための化合物としては、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドなどが挙げられるが特に限定はされない。

【0026】

本発明の組成物では、一般式(1)の化合物を、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

本発明の組成物は酸増幅型感放射線性組成物であり、例えば紫外線若しくは高エネルギー放射線などにより酸発生剤から酸が発生すると、酸解離性官能基が開裂し、フェノール性水酸基に変換される。フェノール性水酸基により自己触媒効果と相まって効果的に開裂が進行し、アルカリ可溶物となるため、アルカリ現像可能なポジ型レジストとして利用できる。

【0028】

すなわち、本発明は系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定しない。g線、i線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、X線、イオンビームを使用すれば更に微細加工が可能である。

【0029】

本発明において使用される酸発生剤は、放射線により直接的または間接的(電子線照射によりイオン化された物質より発生する電子が関与する反応等)に酸を発生する化合物からなる。また、本発明の感放射線性組成物は他の酸解離性官能基を持つ化合物を含んでい

てもよい。

【 0 0 3 0 】

このような酸発生剤としては特に限定はないが、例えば、キノンジアジド化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルfonyl化合物、オキシムスルフォネート化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

また、酸発生剤は、単独で、または2種以上を使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、式(1)の化合物100重量部当たり、0.1～30重量部が好ましく、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部である。0.1重量部未満では、感度、解像度が低下する傾向があり、一方、30重量部を超えるとレジストとしてのパターン断面形状が低下する傾向がある。
10

【 0 0 3 2 】

本発明の感放射線性組成物には、酸拡散制御剤、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を制御する作用等を有する酸拡散制御剤を、配合させても良い。この様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像性が向上するとともに、電子線照射前の引き置き時間(P C D)、電子線照射後の引き置き時間(P E D)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、窒素原子含有塩基性化合物あるいは塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物の如き電子線放射分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。
20

【 0 0 3 4 】

本発明における酸拡散制御剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、0.001～10重量部が好ましく、より好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、電子線照射から照射後のP E Bまでの引き置き時間が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。一方、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。
30

【 0 0 3 5 】

溶解制御剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

【 0 0 3 6 】

溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテンの如き芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトンの如きケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホンの如きスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、式(1)の化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。
40

【 0 0 3 7 】

また、溶解促進剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の該低分子化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、電子線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解促進剤としては、例え
50

ば、ベンゼン環を2～6程度有する低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解促進剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、上記レジスト用化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

【 0 0 3 8 】

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを光酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

増感剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

【 0 0 3 9 】

界面活性剤は、本発明の感放射線性組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができる。これらのうち、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、感放射線性組成物に用いる溶剤との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等の他、以下商品名で、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子社製)、ペボール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業社製)等の各シリーズを挙げることができるが、特に限定はされない。

【 0 0 4 0 】

界面活性剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、2重量部以下が好ましい。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の感放射線性組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、好ましくは、1～20重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。感放射線性組成物に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル・アセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)などのプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル(EL)などの乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどの他のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン50

などの環状エーテル類；クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタンなどハロゲン類を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

【0042】

本発明の感放射線性組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、紫外線、放射線、電子線により描画する。

【0043】

また、露光条件等は、感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、P E Bを行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、25～200°Cが好ましく、より好ましくは80～150°Cである。

【0044】

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジーあるいはトリーアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリーアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリン等のアルカリ性化合物の1種以上を、好ましくは、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

【0045】

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【実施例】

【0046】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に特に限定はされない。

(1) レジスト用化合物の合成

5, 5', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインダン（東京化成工業製試薬）1.0 g にジメチルアセトアミド（DMAc）5 ml を加えた溶液にジ - t e r t - ブチルジカルボネート（3.85 g）、トリエチルアミン 1.92 g をゆっくり滴下し、60°Cで7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈殿を繰り返したのち、得られた白色粉末をアセトン中で再結晶した。最後に減圧乾燥を行い、目的生成物 1.37 g を得た。構造はFT - IR、400 MHz ¹H-NMRにより確認した結果、フェノール性水酸基がほぼ定量的に t e r t - ブトキシカルボニルオキシ基になった化合物が得られていることが分かった。

IR : (cm⁻¹)

2980 (芳香族C - H伸縮)、1762 (C = O伸縮, カルボニル)

¹H-NMR : (400 MHz, CDCl₃, 内部標準TMS)

40

δ (ppm) 6.7 及び 7.0 (4H Ph - H)、2.16～2.37 (4H メチレン)、1.51 及び 1.55 (36H - C (CH₃)₃)、1.33 及び 1.36 (12H メチル)

【0047】

(2) レジストパターンの形成

(1) で合成した生成物 0.3 g、1, 2 - ナフトキノン - 2 - ジアジド - 5 - スルホン酸ナトリウム（東京化成工業製試薬）0.015 g、クロロホルム 3 g、乳酸エチル 4.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）9.7 g の均一溶液としたのち、孔径 0.2 μm のテフロン製メンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を清浄なシリコンウェハ上に回転塗布した後、100°C 50

で焼成して、厚さ $0.2 \mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成した。該レジスト被膜を波長 365 nm の i 線、 1320 mJ/cm^2 で露光した。 140°C で 10 分間熱処理を行った後、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液およびイソプロパノールの混合溶液を用い、静置法により、 23°C で 5 秒間現像を行った。その後、水で 30 秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。その結果、 $5\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンが得られた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AB16 AC01 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
FA12
4H006 AA01 AA03 AB92 BJ50